

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Study on Separation and Recovery of Metal Ion from
Wastewater Based on Environmental
Crystallization Method

環境晶析手法に基づく排水中金属イオン分離および回収に関する研究

申請者

Yoshiharu	SHIMIZU
清水	啓玄

応用化学専攻 化学工学研究

2012 年 12 月

近年では、金属資源の枯渇が進んでおり、排水からの金属リサイクル技術の確立が望まれるところである。本論文では、金属イオンを分離・回収する手段として環境晶析を提案し、当該プロセスを整理・体系化することを目的とする。環境晶析に基づく排水処理技術には、以下に示す処理上のメリットがあると考えられる。①原料および装置が安価であること、②汚泥の発生を抑えること、③物質を選択的に回収・リサイクルすることである。本論文では、金属硫酸塩および炭酸ナトリウム各水溶液を攪拌槽内で混合・反応させ、難水溶性の炭酸金属塩もしくは水酸化物を析出させる実験的研究を中心に、原料溶液を反応槽へダブルジェット方式で供給し、反応後の溶液を連続的に排出して体積を一定に保つ手法を選択した。本論文で取り扱う金属イオンは、亜鉛、コバルト、銅、ニッケル、マンガンの二価イオンとした。金属イオンを金属材料として利用される形で回収するためには、球状の種晶(ここでは塩基性炭酸金属)表面にイオンを積み上げる方法が効果的であると考えた。そこで、金属イオンの回収について、至適種晶供給量の特定および金属イオンが種晶に取り込まれるメカニズムの解明を試みた。また、工場排水を想定した不純物を含む溶液を用いた晶析をおこない、不純物が目的イオンの取り込みにどのように影響を与えるかを検証した。この際に、結晶表面形成速度、金属イオン取り込み速度に寄与する因子として、回収結晶の表面の荒れ状態やターゲットの金属の純度等に着目し、結晶成長の過程を経時的に観測した。

当該金属イオン分離・回収システムに関して、二つの観点に注目して研究を展開した。一点目は、実廃液への適用である。この実現のためには、単独の金属イオンが廃液中に存在する場合に結晶が一定に成長し続ける条件を検証する必要がある。一方で、他の金属イオン、リン酸イオンなどの陰イオンが当該システムにどのような影響を与えるかを調べ、選択的に分離・回収する条件あるいは手法を探索する必要がある。二点目は、回収された物質の金属材料としての利用可能性を検討することである。金属材料として利用されるためには、結晶が単分散であること、大きさが均一であること、純度が高いことなどを満たしている必要がある。本研究では、以上二点を特に意識し、排水処理システムの実用化に近づけた。

本論文の内容は、全五章から成り立っている。各章の概要を以下にまとめる。

第一章では、金属含有工場排水の処理技術を俯瞰的にまとめるとともに、環境晶析のメリット・デメリットを明確にし、産業界で用いられる可能性を考察した。従来、金属イオンを含む排水の処理技術には凝集沈殿が広く用いられている。この方法は、物質の溶解度積を利用して、金属イオンを難水溶性の化合物で析出させるものである。低コストであり、大量の排水を一度にまとめて処理する観点で効率のよい手法といえる。それに対して、溶媒抽出、膜ろ過は、金属イオンを選択的に分離・回収するのにより適した手法であるといえる。ところが、こちらは溶剤や膜、処理設備が高額であるという欠点を抱えている。環境晶析は、両者の

利点を兼ね備えた手法になり，排水処理・材料創出を同時に達成しうる手段となりうる．しかし，実際の工場排水には，処理特性の異なる多種類の金属イオンおよびキレート剤・分散剤などの有機化合物が混在している場合が多く，晶析技術のみをもって完全に処理するのはとても困難であると考えられる．また，排水処理は，複数の技術を組み合わせて処理することが基本であるので，排水処理全工程の中での晶析技術の位置づけを捉えることが重要になる．本章では，このことを踏まえ，世界の金属イオン含有排水処理の現状を文献調査し，処理工程の中で今後晶析技術が適用される可能性を論じた．

第二章では，本研究の核となる反応晶析の概論的事項をまとめるとともに，マンガン，亜鉛を対象金属として反応晶析を施したときの回収結晶の制御に関する結果を著した．金属イオンを結晶化させるための溶液 pH の至適範囲が存在することが見出された．炭酸塩結晶がおおむね球状で得られるマンガン，亜鉛系物質について，原料供給速度，原料中金属イオン濃度，初期 pH を様々に設定した反応晶析をおこない，生成結晶の粒径・形状，凝集の状態，金属イオン回収率の経時変化を調べた．その結果，炭酸マンガンについては，原料供給速度・原料中金属イオン濃度を増大させると，ある時間後の回収結晶は粗大化した．その理由は反応槽内の未反応金属イオン濃度が大きくなるためであると考えられた．同様に金属回収率については，原料供給速度が小さいほどあるいは原料中金属イオン濃度が大きいほど増加する傾向が見られた．酸化亜鉛では，初期 pH を変化させると，生成結晶の粒径は連続的に変化した．以上より，反応条件を設定することにより，回収塩の粒径，結晶表面のキメの細かさ，金属イオン回収率，単分散性等を，幅を持って制御できることが示唆された．

第三章では，ニッケル，銅イオンを回収する際のシーディング効果の知見をまとめた．ニッケル，銅イオンは，pH を調整することで晶質の回収物として得られるが，その形・大きさはばらばらである．リサイクル製品として再利用されるためには，形状・粒径の分散をなるべく抑えることが重要になる．そこで，種晶として球状の塩基性炭酸金属をあらかじめ反応槽内に懸濁させておき，その表面上に結晶を生起させることを狙いとした反応晶析をおこなった．投与する種晶量を変化させたとき，長時間の晶析実験で生じた結晶の粒径データなどから種晶成長機構を検討した．その結果，供給する種晶に応じて回収結晶の成長機構は異なることが示された．ニッケルイオンの回収では，粒状の微粒子が種晶表面上にあるいは溶媒中のスペースに発生し，時間を経過するにつれ種晶表面に積層するように成長していく形になった．一方で，銅イオン回収においては，針状の結晶が同様に種晶表面から成長していった．また，ニッケル，銅イオンの回収において，微細結晶を大きく抑制し，種晶全体が形状を保って成長し続けるための種結晶投与が存在することが確認された．このとき結晶粒径は反応時間の $1/3$ 乗におおむね依存した．種晶量が不足あるいは過剰の条件では，微結晶が大量に生産された．

第四章では、複数の金属イオン・陰イオンが混在する溶液を用いた場合の反応晶析実験をまとめた。反応晶析による金属イオン取り込み速度の相違、遠心分離による純度向上などを調べ、本技術の複雑系への適用性を検証した。第三章にまとめたニッケル、銅イオンの回収実験をベースに、他の金属イオンを混在させた溶液に反応晶析を施すと、種晶周辺に微結晶や複合物が多く発生した。生成結晶中の金属モル比率を分析し、単位表面積あたりの金属イオン取り込み初期速度 R を算出した。塩基性炭酸ニッケルを種晶とした場合の R 値は小さく、不純物取り込み速度 R_I はターゲット取り込み速度 R_T の $1/4$ ほどであった。塩基性炭酸銅を種晶とした場合、 R_I は R_T の $1/2 \sim 1$ であり、金属イオンが取り込まれやすいことが示唆された。この理由は、塩基性炭酸銅が金属イオンと吸着しやすいこと、針状結晶を形成するため単位面積当たりに取り込むサイトを大きくできることが考えられた。回収結晶に対し遠心分離を試みたが、塩基性炭酸銅の生成結晶では純度が $10 \sim 20\%$ 向上したのに対し、塩基性ニッケルの場合は向上が見られなかった。分離されない成分は、反応過程で結晶内部に取り込まれたと考えられる。そのほか、リン酸イオン、ホウ酸イオンという陰イオンを不純物として混在させてときの結晶成長への影響を調べた。不純物が加わることで結晶表面の荒れが見られるが、リン酸イオンの場合は、粒径に対する影響は見られなかった。ホウ酸については、濃度が大きくなるにつれ、微結晶が多く発生し、平均粒径は小さくなった。

第五章では、本論文で取り扱った反応晶析の反応槽内の様子を数値シミュレーションにより体系化・具現化をおこなった。また、これまでの研究結果をもとに本技術の排水処理技術としての一般性・汎用性を議論するとともに、課題を明確にした。解析ではまず、反応槽内の金属イオン濃度の経時推移をあらわす数値モデルを作製した。次にこのデータから、球状結晶の核化速度・成長速度に関するパラメータを割り出した。また、不純物を含む溶液を処理する場合について、金属イオンの取り込み速度の違いから、選択的に取り込む手法について検討した。本研究に残されている課題には、不純物イオンをシステム内で高度に分離する技術あるいは金属材料としての利用に耐えうる純度向上を図る技術の確立がある。

以上のように、本論文では、反応晶析によって金属イオンを高度に分離・回収する方法を提案した。単離した金属イオンに対しては、本技術を適用させることで目的の生成物の粒径、形状、分散性を高度に制御できることが見出された。一方、不純物を含む廃液に対しても、特定の金属イオンの取り込みが一定程度制御可能であることが示された。本手法の排水処理フローの位置づけに関しては、溶媒抽出、電解精錬などの方法で高度に抽出・分離された溶液に対して、二次的に利用することも可能であると考えられる。本論文に示された内容は、金属イオンの分離・回収という観点から、晶析技術の排水処理への適用する新規な手法を明らかにし、さらには反応晶析の新しい展開にも大きく貢献しうるものとする。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 清水 啓玄 印

(2012年 11月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文 ○	1. (報文) Impurities Effect on Reactive Crystallization for Wastewater Containing Metal Ions, <i>ISRN Chemical Engineering</i> , Article ID: 984163, 2013, <u>Y. Shimizu</u> and I. Hirasawa
○	2. (報文) Effect of Seeding on Metal Ion recovery from Wastewater by Metal Carbonates Reactive Crystallization, <i>Chemical Engineering and Technology</i> , 35(9), 1588-1592, 2012, <u>Y. Shimizu</u> and I. Hirasawa
○	3. (報文) Recovery of Ionic Substance from the Wastewater by seeded Reaction Crystallization, <i>Chemical Engineering and Technology</i> , 35(6), 1051-1054, 2012, <u>Y. Shimizu</u> and I. Hirasawa
2. 講演	1. (国際会議) Impurities Uptake on Carbonate Separation for Wastewater Containing Metal Ions, 6 th Global COE International Symposium (Waseda University 120-gokan, Tokyo, Japan), Dec. 2011, <u>Y. Shimizu</u> and I. Hirasawa
	2. (国際会議) Impurities Uptake on Carbonate Separation for Wastewater Containing Metal Ions, 3 rd NIMS (MANA)-WASEDA Joint Symposium (NIMS, Tsukuba, Japan), Nov. 2011, <u>Y. Shimizu</u> and I. Hirasawa
	3. (国際会議) Heterogeneous Ion Uptake Function in Carbonate Separation for Wastewater Containing Metal Ions, 9 th International Conference on Separation Science and Technology: ICSST 11, (Grand Hotel, Jeju-Island, Korea), Nov. 2011, <u>Y. Shimizu</u> and I. Hirasawa
	4. (国際会議) Effect of Seeding on Metal Ion Recovery from Wastewater by Metal Carbonates Reactive Crystallization, 18 th International Symposium on Industrial Crystallization (ETH, Zurich, Switzerland), Sep. 2011, <u>Y. Shimizu</u> and I. Hirasawa
	5. (国際会議) Recovery of Ionic Substance from the Wastewater by seeded Reaction Crystallization, 18 th Industrial Workshop on Industrial Crystallization (Delft, the Netherlands), Sep. 2011, Y. Shimizu and <u>I. Hirasawa</u>

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
	<p>6. (国際会議) Effect of Seeding on Metal Ion Recovery from Wastewater by Metal Carbonate Reactive Crystallization, 5th Global COE International Symposium (Waseda University 63-gokan, Tokyo, Japan), Dec. 2010, <u>Y. Shimizu</u> and I. Hirasawa</p> <p>7. (国際会議) Effect of Seeding on Metal Ion Recovery from Wastewater by Metal Carbonate Reactive Crystallization, 2nd NIMS (MANA)-WASEDA Joint Symposium (NIMS, Tsukuba, Japan), Nov. 2010, <u>Y. Shimizu</u> and I. Hirasawa</p> <p>8. (国際会議) The Usability of Reaction Crystallization for the Ion Recovery from the Wastewater, 4th Global COE International Symposium (Waseda University 63-gokan, Tokyo, Japan), Jan. 2010, <u>Y. Shimizu</u>, T. Mikami and I. Hirasawa</p> <p>9. (国内会議) 排水中金属イオンの炭酸塩分離における種晶成長機構, 分離技術会第 41 年会(明治大学生田キャンパス), <u>清水 啓玄</u>, 平沢 泉, 2011 年 6 月</p> <p>10. (国内会議) 排水中金属イオンの炭酸塩分離におけるシーディング効果, 化学工学会第 76 年会(東京農工大学), <u>清水 啓玄</u>, 平沢 泉, 2011 年 3 月</p> <p>11. (国内会議) 環境晶析手法に基づく排水中金属イオンの分離・回収, 40 周年記念分離技術会年会(明治大学コモンホール), <u>清水 啓玄</u>, 平沢 泉, 2010 年 6 月</p>